

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11047609 A**

(43) Date of publication of application: **23.02.99**

(51) Int. Cl

**B01J 35/02**

**B01J 21/06**

**B01J 37/02**

**C23C 14/34**

(21) Application number: **09207482**

(22) Date of filing: **01.08.97**

(71) Applicant: **SHARP CORP OSAKA  
PREFECTURE**

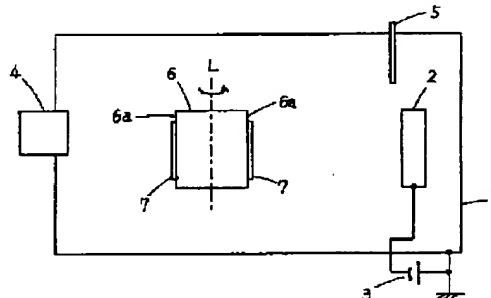
(72) Inventor: **MATSUOKA NORIHIRO  
OGAWA SOICHI  
YOTSUYA TAKASHI  
NOSAKA TOSHINORI  
YOSHITAKE MASAAKI  
KUSAKA TADAOKI**

**(54) PHOTOCATALYST BODY AND ITS  
PREPARATION**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare a photocatalyst of titanium oxide which has high activity and long lasting action by laminating the photocatalyst layers by forming film of photocatalyst on a substrate by sputtering method and simultaneously allowing the substrate to move continuously or intermittently.

**SOLUTION:** The photocatalyst is prepared according to the following process. The substrates 7 are fixed on the outer surfaces 6a of the stainless steel-made hexagonal prism support 6 which is installed in a vacuum chamber 1 and can be allowed to rotate around the center axis line L. Then the chamber 1 is evacuated through the exhaust port 4 up to vacuum, and a mixed gas of argon and oxygen is introduced into the chamber 1 through the gas supplying port 5 after heating the substrates 7 to a prescribed temp. The objective titanium oxide film is formed on the substrate 7 by impressing a direct current voltage on the target 2 and simultaneously allowing the support 6 to rotate at a constant speed or repeating rotation and stop with constant intervals. Thus, the film of titanium oxide can be laminated to form the photocatalyst film having the plural layers, and thereby the highly active photocatalyst can be prepared easily and safely.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-47609

(43)公開日 平成11年(1999)2月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
B 01 J 35/02  
21/06  
37/02  
C 23 C 14/34

識別記号  
3 0 1

F I  
B 01 J 35/02  
21/06  
37/02  
C 23 C 14/34

J  
M  
3 0 1 P  
E

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-207482

(22)出願日 平成9年(1997)8月1日

(71)出願人 000005049  
シャープ株式会社  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号  
(71)出願人 000205627  
大阪府  
大阪府大阪市中央区大手前2丁目1番22号  
(72)発明者 松岡 慶弘  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ヤープ株式会社内  
(72)発明者 小川 倉一  
大阪府和泉市あゆみ野2丁目7番1号 大  
阪府立産業技術総合研究所内  
(74)代理人 弁理士 中村 恒久

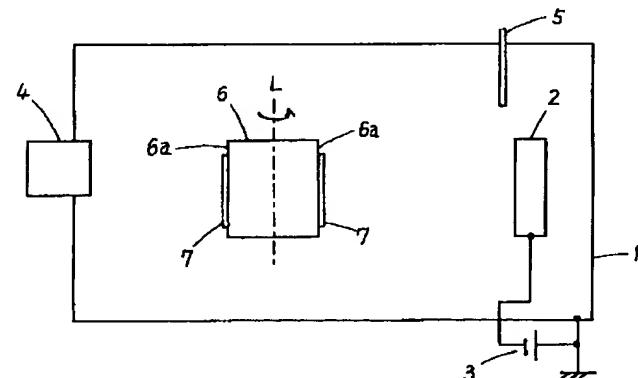
最終頁に続く

(54)【発明の名称】光触媒体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】酸化チタン光触媒膜を何層にも積層して形成し、高活性化な光触媒体を得る。

【解決手段】真空室1内の保持体6の任意の外周面6aに基体7を取り付け、スペッタリングしながら保持体6を中心軸線L周りに連続的または間欠的に回転させる。基体7上に酸化チタンが成膜されて積層されていく、複数の層となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】スパッタ法により基体上に酸化チタン光触媒膜が形成され、前記基体を連続的または間欠的に移動させながら前記光触媒膜を積層していくことを特徴とする光触媒体の製造方法。

【請求項2】角柱形保持体の外周面に基体が取り付けられ、前記保持体が連続的または間欠的に回転されることを特徴とする請求項1記載の光触媒体の製造方法。

【請求項3】ロール状に巻かれた基体を引出しながら成膜を行って巻き取り、巻き取られた基体を再び引出しながら成膜を行って巻き取り、これを繰り返すことを特徴とする請求項1記載の光触媒体の製造方法。

【請求項4】基体として、表面を酸化したアルミニウムを使用することを特徴とする請求項1、2または3記載の光触媒体の製造方法。

【請求項5】基体が多孔質であることを特徴とする請求項4記載の光触媒体の製造方法。

【請求項6】基体上に酸化チタン光触媒膜が複数層形成されたことを特徴とする光触媒体。

【請求項7】基体上に酸化チタン光触媒膜を形成して、該光触媒膜の表面に不活性ガスのプラズマ処理を行うことを特徴とする光触媒体の製造方法。

【請求項8】プラズマとしてアルゴンプラズマを用いることを特徴とする請求項7記載の光触媒体の製造方法。

【請求項9】基体上に酸化チタン光触媒膜が形成され、該光触媒膜の表面にプラズマ処理による結晶欠陥が生成されたことを特徴とする光触媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化チタンを膜状に形成した光触媒体およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】日常の生活環境で生じる悪臭物質、有害物質、油分等を分解・浄化したり、殺菌するための触媒として、光触媒の利用が検討されている。光触媒は、光照射によって生じる活性種によって非常に強い分解作用を得ることができる。代表的な光触媒材料である酸化チタンは塩素やオゾンよりも強力な酸化作用を得ることができるために、トリハロメタンのような難分解性の有機物を分解することができる。

【0003】すなわち、酸化チタンを用いた光触媒にそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると、光励起により伝導帯に電子が生じ、価電子帯に正孔が生じる。この光励起により生じた電子の持つ強い還元力や正孔の持つ強い酸化力によって光触媒は、有機物の分解・浄化、水の分解、窒素酸化物の除去等への利用が検討されており、抗菌・浄化の分野では一部で実用化が進められている。

【0004】光触媒は、当初被分解物との十分な接触面

積の確保および製造上の問題から、粉体の形態での応用が考えられた。しかし、光触媒が粉体の場合、浄化を行う空気または水等の系に混合し浄化を行った後、再び光触媒粉を除去する必要があり、製造コストがかかる。したがって、実用化には、主として膜状の酸化チタンで進められている。

【0005】酸化チタン光触媒を膜状にする主な方法として、微粒子状酸化チタンを接着性を有する物質と混合し、基体上に塗布後加熱または常温で接着性物質を硬化

10 して、光触媒膜を形成する。接着性能を有するバインダー材料としては、シリカ系の材料を用いる方法、フッ素樹脂の材料を用いる方法等があげられる。また、バインダーを使用せず、光触媒材料を直接膜状に形成する一般的な方法は、ゾルゲル法により、原料液を基体に塗布後400℃以上の高温で焼成を行って酸化チタン膜を形成するものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、接着方法の場合、接着性物質の中に多くの光触媒が埋もれるため、光触媒の本来の触媒作用が損なわれるという欠点を有する。接着性物質として多孔質材料を使用することにより、触媒作用の減少を抑えることができるが、基体への密着性が減少するという問題がある。

【0007】接着性物質を用いないゾルゲル法では、高温で形成を行うため、耐熱性の低い基体に形成できないという欠点を有する。また、別の酸化チタン膜の形成方法として、スパッタ法がある。この方法で成膜すると、上記の問題は生じないが、形成直後は比較的大きな触媒活性が得られるのに対し、時間とともに活性が低下する

30 という問題がある。

【0008】ところで、光触媒は強力な分解作用を有する反面、その分解速度は遅い。分解速度を大きくするために、形成する光触媒の面積を大きくしたり、吸着剤との複合化が必要となってくる。そこで、光触媒の活性を向上させるための手法としては、例えば、金属の微粒子を酸化チタン上に担持させる方法、特開昭59-121129号公報に記載されている水素またはアルコールガス中で還元処理する方法等がある。光触媒表面を還元する場合、水素ガス、アルコールガス等の可燃性のガス中で加熱する必要があり、安全面での問題がある。また、これらの還元方法は、300℃以上の高温で処理する必要があるため、耐熱性の低い基体に形成した光触媒を処理することができない。

【0009】本発明は、上記の方法とは異なった方法によって高活性化、さらに高寿命化された酸化チタン光触媒体の提供を目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明による課題解決手段は、基体上の酸化チタン光触媒膜をスパッタ法によって形成するとき、基体を連続的に、または一定時間ごと

50

に移動させることにより、光触媒膜を積層して複数の層にするものである。

【0011】具体的には、角柱形保持体の任意の外周面に基体がそれぞれ取り付けられ、保持体が中心軸線周りに連続的または間欠的に回転される。あるいは、ロール状に巻かれた基体を連続的または間欠的に引出しながら成膜を行って一旦巻き取り、巻き取られた基体を同様に引出しながら成膜を行って再び巻き取り、これを繰り返すものである。したがって、基体上に酸化チタンが何層にも成膜された光触媒膜が形成される。

【0012】特に、ロール・ツー・ロールで光触媒膜を形成することにより、基体の取り替え等の作業をなくすことができ、製造効率を向上させることができる。しかも、ロール・ツー・ロールでの成膜を繰り返すことにより、光触媒膜を多層化、厚膜化し、高活性、高寿命な光触媒体を得ることができる。

【0013】光触媒体がこのような構造を有することによって、酸化チタンの結晶の成長速度が遅くなり、微細な結晶粒が得られる。そのため、触媒活性の劣化がほとんど起こらず高寿命となり、また基体を静止させて1層の光触媒膜を形成した場合に比べ、大きな光触媒活性を得ることができる。

【0014】したがって、微粒子状光触媒を接着性物質で固定・膜状化した場合のように、接着性物質の中に光触媒が埋もれ、光触媒活性が損なわれるという問題がない。さらに、ゾルゲル法で形成した場合のように、高温焼成が必要なく、耐熱性の低い基体への形成が可能となる。しかも、一般的なゾルゲル法で形成した光触媒膜に比べ大きな光触媒活性を得ることができる。

【0015】ここで、基体として、表面を酸化したアルミニウムを使用するとよい。本発明者らの検討の結果、表面を酸化していないアルミニウムに光触媒膜を形成した場合、光触媒活性は低いが、表面を酸化したアルミニウムを基体として用いると、活性を損なうことなく、光触媒膜を形成できることが明らかとなった。

【0016】さらに、基体を多孔質にすると、平滑な基体を使用した場合に比べ光触媒膜の表面積を大きくすることができ、見かけ上の単位面積当たりの触媒性能が大きく向上する。特に、多孔質アルミニウムは、電解コンデンサ用材料として大量生産されているため安価に入手できる。しかも、アルミニウムは150℃～300℃程度の比較的低温での加熱または陽極酸化により容易に表面に酸化アルミニウムを形成することができ、コスト的に優れた基体である。

【0017】また、アルミニウムは薄くすることで柔軟性が大きくなり、容易に巻き取ることが可能となる。しかも、コストが比較的安いという利点を有する。そこで、上記のロール・ツー・ロールで光触媒膜を形成する方法と組み合わせると、製造コストを大きく低減でき、高活性で安価な光触媒体を提供することができる。

【0018】他の課題解決手段として、一般的に触媒は、結晶欠陥の部分が活性点となって作用することが多いため、ある程度の結晶欠陥を持つ触媒は触媒活性が大きい。そこで、基体上に酸化チタン光触媒膜を形成して、光触媒膜の表面に不活性ガスのプラズマ処理を行うものである。光触媒膜表面をプラズマ処理することにより、酸化チタンの酸素原子が結晶外に離脱して、強制的に表面に多くの結晶欠陥が生成されることになる。したがって、より大きな活性をもつ光触媒体を得ることができ10 10。

【0019】ここで、プラズマとしてアルゴンプラズマを用いるといい。アルゴンプラズマは強い還元作用を有するため、化学的に安定な材料を還元することが可能で、酸化チタンに容易に酸素欠陥を導入することができる。また、アルゴンは化学的に不活性な元素であるため、プラズマ処理する光触媒材料と化合物を生じないという特徴を有する。例えば、他の還元作用を有するプラズマとして窒素プラズマがあるが、プラズマ処理を行った場合、窒化物を生じやすい。このため、光触媒膜を窒20 20。素プラズマで処理すると、本来の化学組成に変化を生じるため、触媒活性が損なわれる場合がある。この点、アルゴンではこのようなことは起こらない。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】図1は本実施形態の光触媒体の製造に用いる成膜装置の概略構成図である。この成膜装置は、DCマグネットロンスパッタ装置である。図中、1は真空室、2はターゲットであり、ターゲット材料として純度99.9%以上のチタンを用いる。3は直流電源、4は排気口、5はガス供給口であり、導入ガスとしてアルゴンと酸素の混合ガスを用いる。6は基体7を取り付けるための保持体である。基体7として、表面が平滑なバリウム硼珪酸系の無アルカリガラスを用いる。

【0021】保持体6は、図2に示すように、ステンレス製の六角柱とされ、その中心軸線L周りに回転するよう真空室1内に支持され、図示しないモータにより回転駆動される。そして、保持体6の外周面6aに基体7が固定される。1つの外周面6aには1つの基体7が固定され、その固定されるべき外周面6aは任意に選択される。なお、1つの外周面6aに複数の基体7を固定してもよい。

【0022】次に、このスパッタ装置を使用した酸化チタン光触媒体の製造方法を説明する。まず、基体7を保持体6の外周面6aに固定し、真空室1内を真空排気する。所定温度に基体7を加熱後、アルゴンと酸素の混合ガスを導入する。このとき、導入ガスにおけるアルゴンと酸素の分圧比が所定の値になるよう排気バルブおよび導入ガス流量を調整する。次に、ターゲット2に直流電圧を印加し、基体7上に酸化チタンの成膜を行う。この成膜中、保持体6は一定速度で常に回転させる、あるいは一定の間隔で回転、停止を繰り返す。

【0023】これによって、図3に示すように、基体7上に酸化チタンの膜が順に積層されていき、複数の層からなる光触媒膜8が形成される。しかも、上記のような保持体6の使用により一度に複数個の光触媒体を製造することができ、製造効率が高くなる。

【0024】図4は他の実施形態の光触媒体の製造に用いる成膜装置の概略構成図である。この成膜装置であるDCマグネットロンスパッタ装置では、真空室1内に正逆回転可能なリール10, 11が配置され、シート状の基体7がリール10, 11に巻き付けられ、両リール10, 11は同方向に回転駆動される。その他の構成は、上記実施形態のものと同じである。

【0025】この場合、まず基体7を一方のリール10に巻き付け、基体7の端部を引き出して他方のリール11で巻き取りながら、上記と同じ方法により基体7上に酸化チタンの成膜を行う。このとき、基体7が一定速度で移動するように各リール10, 11がそれぞれ異なる速度で回転駆動される。そして、他方のリール11に基体7をすべて巻き取ると、今度は逆方向にリール10, 11が回転駆動され、再び基体7上に成膜を行う。これを繰り返すことにより、基体7上に酸化チタンの膜が積層されていき、光触媒膜が形成される。なお、基体7を常に移動させてよいが、移動、停止を繰り返しながら成膜を行ってもよい。

【0026】このように、ロール・ツー・ロールで光触媒膜を形成すれば、基体7の取り替え等の作業が省略されるので、一度に大量に製造することができ、製造効率の向上を図ることができる。

【0027】次に、基体7上に形成した酸化チタン光触媒膜の表面処理の方法について説明する。図5はプラズマ処理装置の概略構成図である。図中、12は真空室、13は光触媒膜が形成された基体7を保持するステンレス製保持板であり、周囲の真空室12から電気的に絶縁されている。14は保持板13に接続された高周波電源、15は排気口、16はガス供給口であり、導入ガスとしてアルゴンガスを用いる。

\*

\* 【0028】まず、光触媒膜を形成した基体7を保持板13の上に設置して、真空室12内を真空排気する。その後、アルゴンガスを導入すると同時に、排気バルブを絞り、真空室12内の圧力が所定の圧力になるように調整する。そして、保持板13に高周波を印加すると、プラズマ放電によりアルゴンガスが分解し、アルゴン原子が光触媒膜に衝突する。これによって、酸化チタンから酸素が結晶外へ離脱して酸化チタンの一部が還元され、酸素欠陥が生成される。このような結晶欠陥は、光触媒において活性点となって作用するので、強制的に結晶欠陥を多数生成させることにより触媒活性を大きくすることができる。

【0029】なお、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で上記実施形態に多くの修正および変更を加え得ることは勿論である。例えば、基体上に光触媒膜を形成するとき、基体を円板の上に設置して、円板を連続的あるいは間欠的に回転させててもよい。あるいは、円板や保持体を回転させずに停止させたままにしておき、これらとターゲットとの間にシャッターを配置して、このシャッターを一定時間ごとに移動させて基体上に光触媒膜を何層にも形成してもよい。

【0030】また、シート状の基体をつないでベルト状とし、一対のリールに巻掛けて、移動させてもよい。さらに、シート状の基体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成樹脂を用いてもよい。

### 【0031】

#### 【実施例】

(実施例1) 基体として表面が平滑なバリウム硼珪酸系の無アルカリガラス、成膜装置として図1に示すDCマグネットロンスパッタ装置、ターゲット材料として純度99.9%以上のチタン、導入ガスとしてアルゴンと酸素の混合ガスを用いて酸化チタンを形成した。基体は、図2に示す保持体に固定した。成膜は、表1に示す条件で行った。

### 【0032】

#### 【表1】

項目	条件
成膜装置	DCマグネットロンスパッタ装置
ターゲット電流	DC 0.4A
バックグラウンド真空度	6 × 10 <sup>-6</sup> Torr 以下
成膜時の総ガス圧	11 mTorr
成膜時のAr/O <sub>2</sub> 分圧比	55/45
基板温度	300°C
基板寸法	6 cm × 6 cm (36 cm <sup>2</sup> )

【0033】なお、成膜中は保持体を1 rpmの速度で常に回転させた。これにより得られた成膜速度は5.5 Å/分で、膜厚が0.5 μmとなるよう成膜時間を調整した。

【0034】(比較例1) 実施例1と同様に表1に示す

※条件で成膜を行った。ただし、成膜時の基体は静止させた。得られた成膜速度は19 Å/分で、膜厚が0.5 μmとなるよう成膜時間を調整した。

【0035】(実施例2) 実施例1と同様に表1に示す条件で成膜を行った。基体は、保持体の180度離れた

外周面にそれぞれ1枚ずつ合計2枚固定した。そして、54分間基体を静止した状態で行い、その後もう一方の基体を同様に54分間静止した状態で成膜を行い、一方の基板が成膜中は他方の基板が成膜されないようにした。

【0036】このようにして2枚の基体に交互に成膜を行うことにより、各基体に5層の光触媒膜を形成した。なお、5層の合計膜厚はそれぞれ0.5μmとなった。

【0037】(実施例3) 直径が0.2~2μmの微少な窪みを有する電解コンデンサ用の多孔質アルミニウム(東洋アルミニウム製)を空気中で250℃、6時間加熱することにより表面を酸化した。この表面酸化多孔質アルミニウムを基体として、実施例1と同様に表1に示す条件で成膜を行った。膜厚が0.5μmとなるように成膜時間を調整した。

【0038】(比較例2) 表面酸化を行っていない電解コンデンサ用多孔質アルミニウム(同上)を基体として用い、実施例3と同様に表1に示す条件で成膜を行った。膜厚が0.5μmとなるように成膜時間を調整した。成膜時には常に基体を回転させた。

【0039】(比較例3) チタンアルコキシドを表面が平滑なバリウム硼珪酸系の無アルカリガラス上に塗布し、焼成(500℃、1hr)することにより酸化チタン膜を形成した。膜厚が0.5μmとなるように塗布・焼成を繰り返した。なお、用いた基体の大きさは、スパッタ法で酸化チタンを形成したサンプルと同様6cm×6cm(36cm<sup>2</sup>)である。

【0040】ここで、上記の各実施例および比較例の条件で作製した酸化チタン光触媒体の試料を27リットルの容器に別個に入れ、悪臭物質の1つであるアセトアルデヒドを120ppmの濃度となるよう注入した。次に、6Wのブラックライトを用い、各試料の表面の光触媒体を紫外線で照射し、アセトアルデヒド濃度が10ppm迄減少する時間を測定した。なお、各試料は成膜2時間以内に評価を開始し、成膜3日後再度評価を行った。結果を表2に示す。

#### 【0041】

#### 【表2】

サンプル	アセトアルデヒド分解時間(hr)	
	成膜直後	成膜3日後
実施例1	2.3	2.3
実施例2	-	6.3
比較例1	7.0	24以上
実施例3	1.5	1.5
比較例2	3.0	3.0
比較例3	3.8	3.8

【0042】基板を静止してスパッタ法で形成した1層の光触媒膜の試料である比較例1は、成膜直後、アセトアルデヒドの分解に7時間要し、成膜3日後再測定する

と、分解時間24時間以上と光触媒活性が大きく低下していた。一方、一定時間毎に成膜する基体を交互に変え、5層の光触媒膜を形成した実施例2の試料は、膜厚が同じであるにもかかわらず、成膜3日後のアセトアルデヒド分解速度が6.3時間と比較例1よりも速くなつておらず、光触媒膜の多層化によって触媒活性の経時変化が抑制されていることがわかる。さらに、成膜時常に基体の回転を行い、さらに実施例2の試料よりも多層化した実施例1の試料は、アセトアルデヒド分解時間が2.10時間、しかも成膜3日後も触媒活性は変化なく、従来の酸化チタン膜形成方法であるゾルゲル法により作製した比較例3の試料に比べ非常に高活性であることがわかる。

【0043】また、成膜時基体の回転により多層化を行うと共に、表面酸化多孔質アルミニウムを基体として用いた実施例3の試料は、アセトアルデヒド分解時間が1.5時間であり、さらに短時間でアセトアルデヒドを分解することができた。表面酸化を行っていない多孔質アルミニウムを基体として用いた比較例2の試料では、20アセトアルデヒドの分解時間が3時間となり、表面酸化を行った実施例3の試料に比べ光触媒活性が小さかった。

【0044】(実施例4) 図4に示す成膜装置を用い、基体として陽極酸化によって表面に酸化膜を形成した電解コンデンサ用の多孔質アルミニウム(東洋アルミニウム製、幅8cm、長さ2m、厚み0.1mm)をリールに巻き付ける。

【0045】そして、表1に示す条件で成膜を行った。成膜中は0.6cm/sの速度で基体を巻き取り、基体をすべて一方のリールに巻き取った後、逆方向に巻き取って成膜を行い、常に基体を移動させた。膜厚が0.5μmになるように成膜時間を調整した。得られた試料の光触媒活性を上記と同じ方法で評価した結果、表2に示す実施例3と同じアセトアルデヒド分解速度が得られた。

【0046】(実施例5) ここでは、チタンアルコキシドの塗布、焼成(500℃、1hr)により形成した酸化チタン光触媒体を各種条件でアルゴンプラズマ処理し、光触媒活性の変化を調べた。

【0047】図5に示すプラズマ処理装置を用い、光触媒体を真空室中の面積406cm<sup>2</sup>のステンレス製保持板の上に設置した。真空室は、1×10<sup>-4</sup>Torr以下の圧力になるまで真空排気し、その後アルゴンガスを導入すると同時に排気バルブを絞り、圧力が0.12Torrになるよう調整した。次に、保持板に各種電力で周波数13.56MHzの高周波を印加して、試料を作製した。

【0048】光触媒活性の評価は、以下の方法により行った。27リットルの容器に、上記方法で得た試料を別個に入れ、悪臭物質の1つであるアセトアルデヒドを1

20 ppmの濃度となるよう注入した。次に、ブラックライトを用い、試料表面の光触媒を紫外線で照射し、3時間後のアセトアルデヒド濃度の減少量を調べた。そ\*

\*の結果を表3に示す。

【0049】

【表3】

プラズマ処理条件	3時間後のアセトアルデヒド濃度の減少率(%)
未処理	84
120W-5分(88.7J/cm <sup>2</sup> )	75
150W-5分(110.8J/cm <sup>2</sup> )	98
170W-5分(125.6J/cm <sup>2</sup> )	45
200W-5分(147.8J/cm <sup>2</sup> )	39

【0050】プラズマ未処理の試料は、3時間後のアセトアルデヒドの減少率が84%であるが、150ワットで5分間アルゴンプラズマ処理した試料は、減少率98%とほとんどのアセトアルデヒドを分解することができた。また、プラズマ処理前後の酸化チタン光触媒膜をE S C Aで分析した結果、プラズマ処理によって酸化チタン表面の一部が還元されてTiOが生成し、TiO<sub>2</sub>とTiOの混合状態となっていることがわかった。触媒活性が向上するメカニズムは完全に明確にはなっていないが、触媒表面が還元され酸素欠陥を生じることが原因と推定される。

【0051】なお、プラズマ処理は、適性な範囲内の条件で処理することにより大きな活性をもつ光触媒を得ることができる。すなわち、100~120J/cm<sup>2</sup>でプラズマ処理を行うとよい。プラズマ処理条件がこれより少ない場合または過剰の場合、光触媒活性は減少する。

【0052】

【発明の効果】以上の説明から明らかな通り、本発明によると、成膜時に基体を連続的または間欠的に移動または回転させながらスパッタ法で酸化チタン光触媒膜を形成することにより、光触媒膜が積層されて複数の層となるため、大きな触媒活性が得られ、しかも光触媒活性の劣化がほとんどなく、高寿命となる。したがって、悪臭物質、水、有機物の分解に利用した場合、長期間にわたって大きな分解速度を得ることができ、光触媒としての機能を高めることができる。

【0053】ここで、基体として、表面酸化したアルミニウムを用いることで、活性を損なうことなく光触媒膜を形成することができる。そして、基体を多孔質することにより、光触媒膜の表面積が大きくなり、見かけ上の単位面積当たりの触媒活性を大きくすることができる。しかも、アルミニウムは安価入手することが可能であるので、製造コストを低減できる。また、アルミニウムの機械的性質により巻き取りながら成膜することができるため、効率よく製造することができる。

【0054】また、酸化チタン光触媒膜の表面を不活性

\*ガスによってプラズマ処理を行うことにより、触媒活性を高めることができる。特に、アルゴンプラズマで表面処理を行うことにより、容易に酸素欠陥を導入することができ、高活性化を図ることができる。

【0055】したがって、高活性な光触媒を容易にかつ安全に製造することができる。すなわち、従来の酸化チタン還元処理方法の1つである水素ガスまたはアルコールガス中での焼成は、可燃性のガス中で焼成するため

20 爆発の危険があったが、上記のプラズマ処理による方法では爆発の危険性がなく安全である。また、常温での処理が可能となるため、耐熱温度の低い基体を使用することが可能となり、このような安価な基体上に形成した光触媒膜をプラズマ処理して、高活性な光触媒を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態の光触媒の製造に用いる成膜装置の概略構成図

【図2】保持体の斜視図

【図3】光触媒膜の断面図

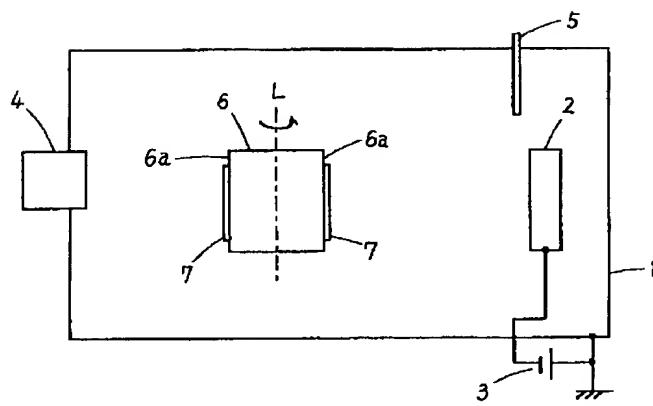
30 【図4】他の実施形態の光触媒の製造に用いる成膜装置の概略構成図

【図5】プラズマ処理装置の概略構成図

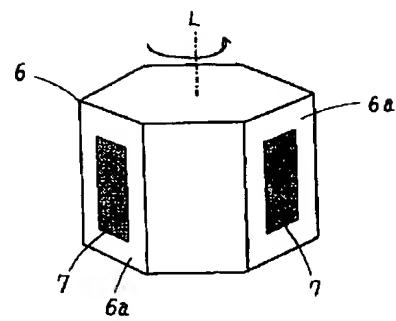
【符号の説明】

1	真空室
2	ターゲット
3	直流電源
4	排気口
5	ガス供給口
40	6 保持体
7	基体
8	光触媒膜
10, 11	リール
12	真空室
13	保持板
14	高周波電源
15	排気口
16	ガス供給口

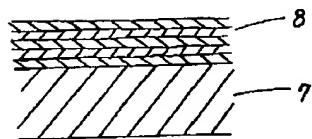
【図1】



【図2】

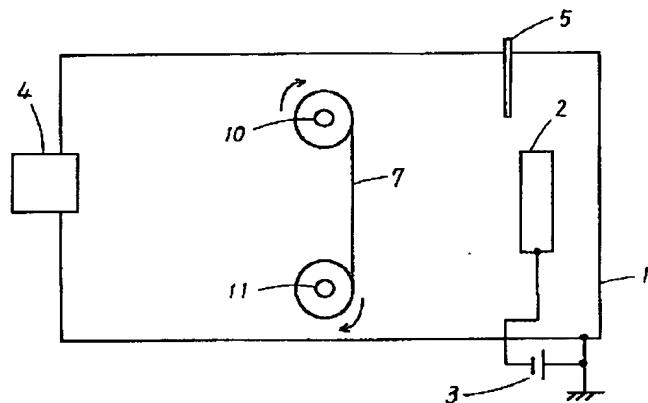


【図3】

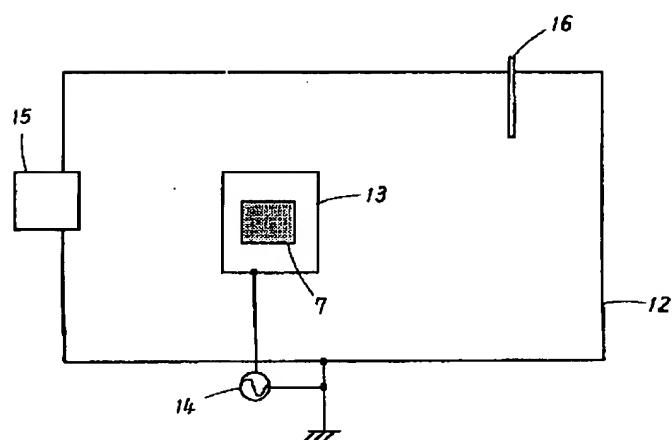


BEST AVAILABLE COPY

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 四谷 任  
大阪府和泉市あゆみ野2丁目7番1号 大  
阪府立産業技術総合研究所内  
(72)発明者 野坂 俊紀  
大阪府和泉市あゆみ野2丁目7番1号 大  
阪府立産業技術総合研究所内

(72)発明者 吉竹 正明  
大阪府和泉市あゆみ野2丁目7番1号 大  
阪府立産業技術総合研究所内  
(72)発明者 日下 忠興  
大阪府和泉市あゆみ野2丁目7番1号 大  
阪府立産業技術総合研究所内